

# 植物生長素性物質の合成に関する研究 第4報

## $\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)脂肪酸について

和田 聖\*・武田 晃

植物生長素性物質の側鎖の化学構造と生理的活性との間に密接な関係がある。Thimann (1951) によればフェニール醋酸の側鎖の水素原子1つをメチル基で或は2つの水素原子をメチレン基で置換しても活性に著しい変化はないが二つの水素原子を二つのメチル基で置換する場合活性がなくなる。

Matell (1953) は *N*-アリルグリシンの側鎖の  $\alpha$ -位置の水素原子1つがメチル基で置換された  $\alpha$ -アリル<sup>\*\*</sup>アミノプロピオン酸若干を合成しそれらの光学的異性体間の生理的活性の差異について報告している。著者らの一人(武田・1957)は先に一連の *N*-アリルグリシンの内、3,4-ヂクロル誘導体が最高の活性を示すことをあきらかにしたが、更に同化合物側鎖の  $\alpha$ -位置水素原子をメチル基で置換した場合の影響について知る目的で  $\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)プロピオン酸、 $\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)イソ酪酸を夫々のニトリル、アミドを経て合成し、pea test 及び *Avena* cylinder test により生理的活性を比較したのでその結果を報告する。

Tab. 1及び Fig 1, 2 に総括されたようにメチル基導入にともない生理的活性は可成著しく低下してくるが  $\alpha$ -位置水素を2つ共メチル基で置換された酪酸誘導体が尚生理的活性を示すことは興味深く思われる。

Tab. 1 Went pea test に於る  $\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)脂肪酸誘導体の作用力

試料物質	mg/L (p. p. m.)	mol/L $10^{-4} \times$
$\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)プロピオン酸アミド	0.8~2.5	0.0357~0.1071
$\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)イソ酪酸アミド	7.5~22.6	0.305 ~0.914
$\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)酪酸アミド	0.3	0.0130
$\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)プロピオン酸	0.7~2.0	0.0290~0.0868
$\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)イソ酪酸	2.6~7.7	0.104 ~0.311

## 実験方法及び結果

### 1. 物質の調製

$\alpha$ -(3,4-ヂクロルアニリノ)プロピオニトリル\*\*\* 3,4-ヂクロルアニリン 16.2 g (0.1モル)を3分子濃度のアセトアルデヒド・酸性亜硫酸ナトリウム溶液 40cc(0.12モル)と共に還流下に加熱し混合溶液が透明になって10分後に加熱を止める。冷却後晶出する附加物の白色砂状結晶を充分吸引し再び水 40cc に加温溶解せしめ、之にシアン化カリウム 9.1 g (0.14モル)、水

\* 岡山大学副手 (1956—1957)。 \*\* Aryl- 以下同様。 \*\*\* 新化合物。

6cc の溶液を加えて湯浴中に約 1 時間加熱する。冷却後ニトリルの粗結晶を吸引濾過し 17.9 g (83.3 %) を得る。アルコールより 2 回再結晶し m. p. 115~116°.

分析値 N 13.0

$C_9H_8Cl_2N_2$  としての計算値 N 13.03

**$\alpha$ -(3,4-デクロルアニリノ)プロピオンアミド\*\*\*** 反応温度が 10° を越えないように外部より氷冷しつつ注意深く上記ニトリル 10.8 g (0.05 モル) を濃硫酸 25 g 中に少しずつはげしい攪拌の下に投入する。最後に約 30 分間 50~60° C に加熱した後水 25 cc, 水酸化ナトリウム 21 g の溶液を加えて中和しアミドを析出させる。

熱水より 1 回再結晶を行い m. p. 144~145° の針状結晶 5.8 g (49.7 %) を得る。更に 2 回同様の再結晶を繰返し m. p. 144~146° (褐変, 分解)。

分析値 N 12.0

$C_9H_{10}Cl_2N_2O$  としての計算値 N 12.02

**$\alpha$ -(3,4-デクロルアニリノ)プロピオン酸** 粗アミド 4.7 g (0.02 モル) を 5 % 水酸化ナトリウム溶液 16 cc と還流下に煮沸し溶液が透明になつて約 2 時間後に水 100 cc で稀釈し濾過後稀塩酸で pH 3~3.5 以下として目的物を析出させる。粗生成物の収量 4.2 g (90 %)。

アルコールより再結晶 1 回後の m. p. 146~148° (褐変, 分解), Matell (1953) の報告するものと一致する。

**$\alpha$ -(3,4-デクロルアニリノ)イソブチロニトリル\*\*\*** シアン化カリウム 6.5 g (0.1 モル), アセトン 11.6 g (0.2 モル), 3,4-デクロルアニリン塩酸塩 19.8 g (0.1 モル) の混合物を 100 cc のフラスコ中で時々振盪しつつ 20 分間沸点に加熱し, 水 10 cc を加えて更に約 1.5 時間加熱する。冷却後晶出するニトリルの粗結晶を濾別, アルコールより再結晶して m. p. 110~111° C の

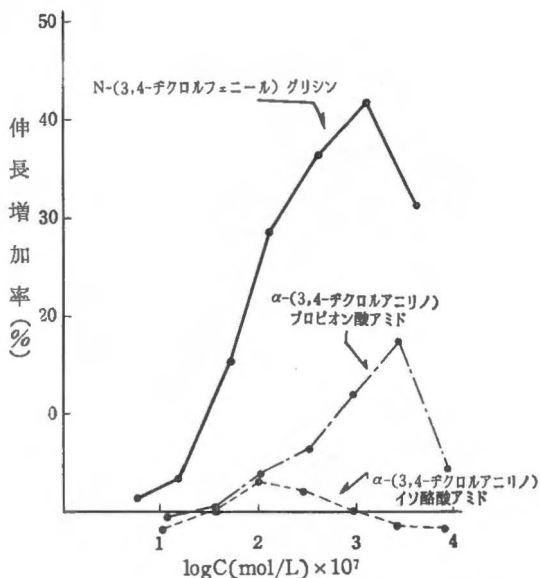


Fig. 1 *Avena* cylinder test に於る  $\alpha$ -(3,4-デクロルアニリノ)脂肪酸アミドの作用力の比較

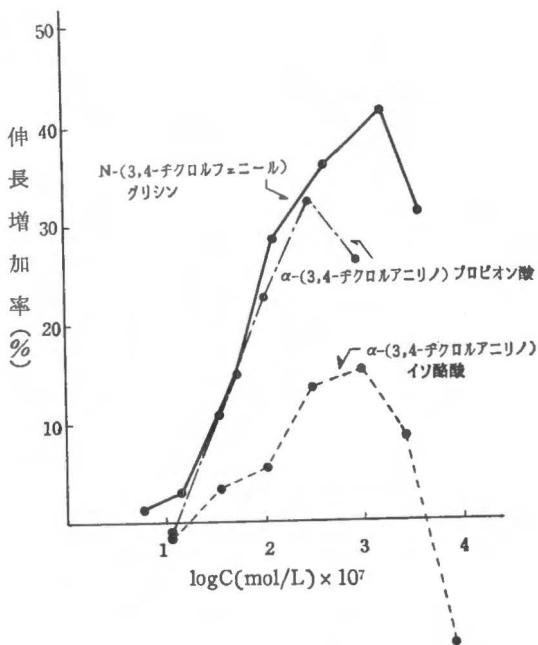


Fig. 2 *Avena* cylinder test に於る  $\alpha$ -(3,4-デクロルアニリノ)脂肪酸の作用力の比較

もの 14 g (61%) を得る。

分析値 N 12.0

$C_{10}H_{10}Cl_2N_2$  としての計算値 N 12.22

$\alpha$ -(3,4-テクロルアニリノ)イソブチルアミド\*\*\* 前記ニトリル 11.5g(0.05 モル) を濃硫酸 25 g 中に液温 30° 以下に保ちつつ注意深く投入し更に約 1 時間 50~60° に保つて鹼化を完結させる。水 25cc で稀釈後水酸化ナトリウム 21 g, 水 20cc の溶液で中和し熱水より再結晶して m. p. 144~146°C の白色針状結晶 7.9g(63 %)を得る。更に再結晶 2 回後 m. p. 146~147.5°(褐変, 分解)。

分析値 N 11.2

$C_{10}H_{12}Cl_2N_2O$  としての計算値 N 11.34

$\alpha$ -(3,4-テクロルアニリノ)イソ酪酸\*\*\* 上記アミド 6.2 g (0.025 モル)を 20 %水酸化ナトリウム溶液 40cc と約 6 時間煮沸し, 水 200cc で稀釈する。濾過後稀塩酸 (1:1) で pH 3.0 以下にして酸を析出させる。m. p. 143~145° の粗生成物 4 g(64.5 %)を得る。アルコールより再結晶 2 回後 m. p. 144~145° (褐変, 分解)。

分析値 N 5.8

$C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$ としての計算値 N 5.65

## 2. 生 理 試 験

生理試験は前報 (武田・和田・藤本, 1956) の場合と同じ条件で実施した。Tab. 1, Fig. 1, 2 に実験結果を総括する。

### 総 括

1) *N*-アリルグリシンの側鎖の化学構造と生理的活性との関係, 殊に 3,4-テクロル置換体の  $\alpha$ -位置水素のメチル基による置換の影響について実験した。

2) その生理的活性は  $\alpha$ -位置にメチル基を導入することにより低下したが  $\alpha$ -(3,4-テクロルアニリノ)イソ酪酸も弱い活性を示した。

### 引 用 文 献

Matell, M., 1953, *Acta Chem. Scand.* 7: 228~229.

武田晃・和田聖・藤本宗弘, 1956, 農学研究 44: 98.

Takeda, A., 1957, *J. Org. Chem.* 22: 1096.

Thimann, K. V., 1951, "Plant Growth Substances," University of Wisconsin Press, 26.